

## 実験の部

### 諸事項

#### 1. 融点

Yanaco MP-S3 融点測定装置を用いた。補正は行っていない。

#### 2. $^1\text{H}$ NMR スペクトルおよび $^{13}\text{C}$ NMR

BRUKER AVANCE 600

JEOL Lambda 500

JEOL AL 400

JEOL AL 300

の各スペクトルメーターを用いた。内部標準にはテトラメチルシランおよび 3-(トリメチルシリル)-1-プロパンスルホン酸ナトリウムを用いた。

#### 3. マススペクトル

JEOL JMS-SX102A

JEOL JMS-AUTOMASS

HITACHI M-80

の各スペクトルメーターを用いた。

#### 4. 元素分析

Perkin Elmer PE2400 II を用いた。

#### 5. 薄層クロマトグラフィー

Merck 社製 TLC 60F-254 および HPTLC RP-18WF-254S を用い、検出には UV ランプ、*p*-アニスアルデヒド-硫酸-酢酸-エタノール、ニンヒドリン-*n*-ブタノール-酢酸、リンモリブデン酸ナトリウム・*n* 水和物-エタノール、バニリン-硫酸を用いた。

## 6. シリカゲルクロマトグラフィー

富士シリシア化学（株）社製 BW-820MH

関東化学（株）社製 Silica Gel 60（球状・フラッシュカラムクロマトグラフィー用・40-80  $\mu$ m

和光純薬（株）社製ワコーゲル C-300

和光純薬（株）社製ワコーゲル 50C18 (38-63  $\mu$ m)

Merck 社製 Silica gel 60 (0.040-0.063 mm)

を用いた。

## 第1章 4-アセトキシアゼチデノンの全合成

### Methyl 2-amino-2*N*,3*O*-(*o*-benzenedisulfonyl)-2,6-dideoxy- $\beta$ -D-glucopyranoside (**13**)

アルゴン雰囲気下 *o*-ベンゼンジスルホニルジクロリド 28.0 g (10.1 mmol)をピリジン 2.2 L に溶解し、室温でかきまぜながら 2-アミノ-2,6-ジデオキシ- $\beta$ -D-グルコピラノシド (**12**) 12.0 g (67.7 mmol)のピリジン溶液 240 ml を 1 時間かけて滴加した。室温で 1 時間かきまぜた後、エタノール 30 ml を加え、さらに 1 時間かきまぜた。溶媒を減圧下留去し、残渣にエタノール 200 ml、トルエン 500 ml を加えて共沸を行った。さらに、トルエン 500 ml を加えて共沸を行った後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（富士シリシア化学（株）社製 BW820-MH 800 g、ヘキサン：酢酸エチル＝1：1）で精製し、無色針状結晶の化合物 **13** 20.5 g (54.0 mmol)を収率 89%で得た。

*R*<sub>f</sub> value: 0.57 (PhMe : Acetone = 2 : 1)

$[\alpha]_D^{+142}$  (c 1.10, Acetone)

mp: 190-196 °C (decomp.)

<sup>1</sup>H NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.36 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-6), 2.73 (1H, broad s, *OH*), 3.44 (3H, s, *OMe*), 3.46 (1H, dd, *J* = 9.4 & 9.4 Hz, H-4), 3.78 (1H, dq, *J* = 6.2 & 9.4 Hz, H-5), 3.91 (1H, ddd, *J* = 3.6, 10.4 & 10.4 Hz, H-2), 4.82 (1H, d, *J* = 3.6 Hz, H-1), 5.03 (1H, dd, *J* = 9.4 & 10.4 Hz, H-3), 5.61 (1H, broad d, *J* = 10.4 Hz, *NH*), 7.70 (1H, ddd, *J* = 1.4, 8.0 & 8.0 Hz, Ar-*H*), 7.80 (1H, ddd, *J* = 1.4, 8.0 & 8.0 Hz, Ar-*H*), 8.24 (1H, dd, *J* = 1.4 & 8.0 Hz, Ar-*H*), 8.25 (1H, dd, *J* = 1.4 & 8.0, Ar-*H*)

<sup>13</sup>C NMR (150MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  17.51, 55.55, 56.87, 67.62, 72.91, 84.00, 98.65, 131.03, 131.46, 132.26, 133.06, 134.54, 142.74

MS (FAB+): *m/z* 380 (M+H)<sup>+</sup>, 402 (M+Na)<sup>+</sup>

**Methyl 3-C-formyl-2-(*o*-sulfobenzenesulfonyl)amino-2,3,5-trideoxy- $\beta$ -D-xylofuranoside Potassium Salt (14)**

化合物 **13** 16.2 g (42.7 mmol)をアルゴン雰囲気下、脱水テトラヒドロフラン 650 ml に溶解し氷冷下、カリウム *tert*-ブトキシド 14.4 g (128.3 mmol)を加え激しくかきまぜた。10 分間かきまぜた後、メタノールに懸濁させたアンバーライト CG-50 を加えて pH 6 とした。吸引ろ過（ろ紙 No. 5A）を行い、ろ液の溶媒を減圧下留去し、粗シロップの化合物 **14** 18.2 g を得た。

**Methyl 3-C-carboxy-2-(*o*-sulfobenzenesulfonyl)amino-2,3,5-trideoxy- $\beta$ -D-xylofuranoside Monosodium Salt (15)**

**Methyl 3-C-carboxy-2-(*o*-sulfobenzenesulfonyl)amino-2,3,5-trideoxy- $\beta$ -D-ribofuranoside Monosodium Salt (16)**

粗生成の化合物 **14** 18.2 g を 1,4-ジオキサン 450 ml、蒸留水 190 ml に溶解し、室温にてアミド硫酸 6.21 g (64.0 mmol)、次亜塩素酸ナトリウム 5.79 g (64.0 mmol)を順次加えた。室温で 30 分間かきまぜた後、反応液にシリカゲル（富士シリシア化学（株）社製 BW820-MH）78.0 g を加え、溶媒を減圧下留去した。シリカゲルに吸着した反応残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（関東化学（株）社製 Silica Gel 60（球状・フラッシュカラムクロマトグラフィー用・40-80  $\mu$ m）2 kg、クロロホルム：メタノール = 8 : 1）で精製し、化合物 **15** 8.72 g (20.9 mmol)を 2 工程収率 49%、化合物 **16** 7.47 g (17.9 mmol)を 2 工程収率 42%で得た。得られた化合物 **15** と化合物 **16** を Dowex 50 X 8 resin (Na-type) 上、蒸留水で展開し、それぞれを無色ワックス状のスルホン酸ナトリウム塩 **15** および **16** として得た。

**Compound 15**

*R<sub>f</sub>* value: 0.57 (*n*-BuOH : EtOH : CHCl<sub>3</sub> : 5% AcOH = 4 : 4 : 2 : 3)

$[\alpha]_D^{25}$  -7.6° (*c* 0.71, MeOH)

<sup>1</sup>H NMR (600MHz, CD<sub>3</sub>OD-DCI/D<sub>2</sub>O):  $\delta$  1.15 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-5), 2.87 (1H, dd, *J* = 8.4

& 8.4 Hz, H-3), 2.89 (3H, s, *OMe*), 4.24 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz, H-1), 4.35 (1H, dq,  $J = 6.4$  & 8.4 Hz, H-4), 4.36 (1H, dd,  $J = 4.8$  & 8.4 Hz, H-2), 7.61 (1H, ddd,  $J = 1.4, 8.0$  & 8.0 Hz, Ar-*H*), 7.68 (1H, ddd,  $J = 1.4, 8.0$  & 8.0 Hz, Ar-*H*), 8.15 (1H, dd,  $J = 1.4$  & 8.0 Hz, Ar-*H*), 8.24 (1H, dd,  $J = 1.4$  & 8.0 Hz, Ar-*H*)

MS (FAB<sup>−</sup>):  $m/z$  394 (M-*H*)<sup>−</sup>

### Compound 16

*R*<sub>f</sub> value: 0.43 (*n*-BuOH : EtOH : CHCl<sub>3</sub> : 5% AcOH = 4 : 4 : 2 : 3)

[α]<sub>D</sub> −2.5° (*c* 0.71, MeOH)

<sup>1</sup>H NMR (600MHz, CD<sub>3</sub>OD-DCI/D<sub>2</sub>O): δ 1.27 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, H-5), 2.65 (1H, dd,  $J = 7.6$  & 11.0 Hz, H-3), 2.68 (3H, s, *OMe*), 4.18 (1H, dd,  $J = 5.0$  & 11.0 Hz, H-2), 4.24 (1H, dq,  $J = 6.2$  & 7.6 Hz, H-4), 4.25 (1H, d,  $J = 5.0$  Hz, H-1), 7.61 (1H, ddd,  $J = 1.4, 8.0$  & 8.0 Hz, Ar-*H*), 7.67 (1H, ddd,  $J = 1.4, 8.0$  & 8.0 Hz, Ar-*H*), 8.11 (1H, dd,  $J = 1.4$  & 8.0 Hz, Ar-*H*), 8.25 (1H, dd,  $J = 1.4$  & 8.0 Hz, Ar-*H*)

MS (FAB<sup>−</sup>):  $m/z$  394 (M-*H*)<sup>−</sup>

### Methyl 3-*C*-carboxy-2-(*o*-sulfobenzenesulfonyl)amino-2,3,5-trideoxy-β-D-xylofuranoside Potassium Sodium Salt (17)

化合物 **15** 442.8 mg (1.06 mmol)をメタノール 6.0 ml に溶解し、炭酸水素ナトリウム 427.0 mg (5.08 mmol)を加え激しくかきまぜた。室温にて 1 時間かきまぜ、pH 7 とした後、濃縮乾固し、粗精製のカルボン酸ナトリウム塩 **17** を得た。

### Methyl 2-amino-3-*C*-carboxy-2,3,5-trideoxy-β-D-xylofuranoside (18)

粗精製の化合物 **17** 870.0 mg をアセトニトリルードライアイス浴中、液体アンモニア約 20 ml に懸濁させ、−40 °C にてかきまぜながらリチウム片 56.8 mg (8.18 mmol)をゆっくり加えた。そのままの温度で 1 時間かきまぜ、塩化アンモニウム 437.0 mg (8.17 mmol)を加え室温に昇温した。再度氷冷し、残留物に蒸留水 1 ml を加え、溶媒

を減圧下留去した。残留物を三菱化学（株）社製ダイヤイオン HP-20 上蒸留水にて展開し、無色固体の化合物 **18** 170.8 mg (0.975 mmol)を収率 92%で得た。

### **18•HCl**

*R<sub>f</sub>* value: 0.40 (*n*-BuOH : EtOH : CHCl<sub>3</sub> : 5% AcOH = 4 : 4 : 2 : 3)

[α]<sub>D</sub> +182° (*c* 1.18, MeOH)

mp: 210-215 °C (from MeOH, decomp.)

<sup>1</sup>H NMR (600MHz, CD<sub>3</sub>OD-DCI/D<sub>2</sub>O): δ 1.24 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-5), 3.32 (1H, dd, *J* = 7.6 & 8.4 Hz, H-3), 3.44 (3H, s, *OMe*), 4.09 (1H, dd, *J* = 4.8 & 7.6 Hz, H-2), 4.63 (1H, dq, *J* = 6.2 & 8.4 Hz, H-4), 5.14 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-1)

MS (FAB-): *m/z* 174 (M-H)<sup>-</sup>

### **2-Amino-3-C-carboxy-2,3,5-trideoxy-D-xylofuranose (23)**

化合物 **18** 80.0 mg (0.457 mmol)を 6 mol/L 塩酸 5.5 ml に溶解し、90 °C にて 2 時間静置した。溶媒を減圧下留去しトルエン共沸した。濃縮乾固し、粗精製の化合物 **23** を得た。

### **23•HCl**

*R<sub>f</sub>* value: 0.20 (*n*-BuOH : EtOH : CHCl<sub>3</sub> : 5% AcOH = 4 : 4 : 2 : 3)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-DCI/D<sub>2</sub>O): δ 1.23 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-5), 3.31 (1H, dd, *J* = 7.6 & 9.0 Hz, H-3), 3.44 (3H, s, CO<sub>2</sub>*Me*), 4.09 (1H, dd, *J* = 4.8 & 9.0 Hz, H-2), 4.63 (1H, dq, *J* = 6.2 & 9.0 Hz, H-4), 5.51 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-1)

MS (FAB+): *m/z* 162 (M+H)<sup>+</sup>

MS (FAB-): *m/z* 174 (M-H)<sup>-</sup>

## 2-Amino-3-C-methoxycarbonyl-2,3,5-trideoxy-D-xylofuranose (**31**)

粗精製の化合物 **23** 82.0 mg を 5% 塩化水素－メタノール 4.0 ml に懸濁させ、40 °C にて 8 時間静置した。溶媒を減圧下留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（富士シリシア化学（株）社製 BW820-MH 3 g、クロロホルム：メタノール＝6：1）で精製し、無色油状の化合物 **31** 81.6 mg (0.384 mmol) を 2 工程収率 84% で得た。

### 31·HCl ( $\alpha$ -anomer)

*R<sub>f</sub>* value: 0.75 (*n*-BuOH : EtOH : CHCl<sub>3</sub> : 5% AcOH = 4 : 4 : 2 : 3)

<sup>1</sup>H NMR (600MHz, DCl/D<sub>2</sub>O):  $\alpha$  1.18 (3H, d, *J* = 6.4, H-5), 3.53 (1H, dd, *J* = 7.8 & 8.4 Hz, H-3), 3.81 (3H, s, CO<sub>2</sub>Me), 4.25 (1H, dd, *J* = 5.0 & 7.8 Hz, H-2), 4.81 (1H, dq, *J* = 6.4 & 8.4 Hz, H-4), 5.69 (1H, d, *J* = 5.0 Hz, H-1)

MS (FAB+): *m/z* 177 (M+H)<sup>+</sup>

## 2-Amino-2,3,5-trideoxy-3-C-methoxycarbonyl-D-xylonic acid $\beta$ -lactone (**11**)

化合物 **31** 187.2 mg (0.880 mmol) をベンゼン 40 ml に懸濁させ、炭酸銀－セライト 5.0 g を加え、激しくかきまぜながら 2 時間加熱還流した。反応液が熱いうちに吸引ろ過（ろ紙 No. 5B）を行い、温めたジクロロメタンで洗浄した。ろ液の溶媒を減圧下留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（富士シリシア化学（株）社製 BW820-MH 10 g、酢酸エチル）で精製し、無色針状結晶の化合物 **11** 124.9 mg (0.722 mmol) を収率 84% で得た。

### 11·HCl

*R<sub>f</sub>* value: 0.37 (AcOEt)

$[\alpha]_D^{+102}$  (*c* 1.06, MeOH)

mp: 152-157 °C (from MeOH)

<sup>1</sup>H NMR (600MHz, CD<sub>3</sub>OD-DCl/D<sub>2</sub>O):  $\beta$  1.35 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-5), 3.85 (3H, s, CO<sub>2</sub>Me),

3.99 (1H, dd,  $J = 9.0$  &  $11.2$  Hz, H-3), 4.81 (1H, d,  $J = 11.2$  Hz, H-2), 5.15 (1H, dq,  $J = 6.8$  &  $9.0$  Hz, H-4)

MS (FAB+):  $m/z$  174 ( $M+H$ )<sup>+</sup>

### 2-Amino-2,3,5-trideoxy-3-C-methoxycarbonyl-D-arabinonic acid $\gamma$ -lactone (**10**) from **11**

化合物 **11** 29.0 mg (0.167 mmol)をメタノール 75  $\mu$ l に溶解し、室温にて 1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン 7.5  $\mu$ l (0.0501 mmol)を加え、そのまま室温で 12 時間静置した。減圧下溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（富士シリシア化学（株）社製 BW820-MH 1 g、酢酸エチル）で精製し、無色油状の化合物 **10** 26.6 mg (0.154 mmol)を収率 92%で得た。

$R_f$  value: 0.37 (AcOEt)

$[\alpha]_D^{26}$   $-26^\circ$  ( $c$  1.12,  $CHCl_3$ )

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.53 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-5), 2.83 (1H, dd,  $J = 9.6$  &  $11.2$  Hz, H-3), 3.81 (3H, s,  $CO_2Me$ ), 4.09 (1H, d,  $J = 11.2$  Hz, H-2), 4.53 (1H, dq,  $J = 6.0$  &  $9.6$  Hz, H-4)

MS (FAB+):  $m/z$  174 ( $M+H$ )<sup>+</sup>

### Methyl 3-C-carboxy-2-(*o*-sulfobenzenesulfonyl)amino-2,3,5-trideoxy- $\beta$ -D-ribofuranoside Potassium Sodium Salt (**24**)

化合物 **16** 354.2 mg (0.848 mmol)をメタノール 4.8 ml に溶解し、炭酸水素ナトリウム 341.6 mg (4.06 mmol)を加え激しくかきまぜた。室温にて 30 分間かきまぜ、pH 7 とした後、濃縮乾固し、粗精製のカルボン酸ナトリウム塩 **24** を得た。



### Methyl 2-amino-3-C-carboxy-2,3,5-trideoxy- $\beta$ -D-ribofuranoside (25)

粗精製の化合物 **24** 695.8 mg をアセトニトリル–ドライアイス浴中、液体アンモニア約 20 ml に懸濁させ、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  にてかきまぜながらリチウム片 45.4 mg (6.54 mmol) をゆっくり加えた。そのままの温度で 1 時間かきまぜ、塩化アンモニウム 349.7 mg (6.54 mmol)を加え室温に昇温した。再度氷冷し、残留物に蒸留水 1 ml を加え、溶媒を減圧下留去した。残留物を三菱化学（株）社製ダイヤイオン HP-20 上蒸留水にて展開し、無色固体の化合物 **25** 139.6 mg (0.797 mmol)を収率 94%で得た。

### 25•HCl

*R<sub>f</sub>* value: 0.42 (*n*-BuOH : EtOH :  $\text{CHCl}_3$  : 5% AcOH = 4 : 4 : 2 : 3)

$[\alpha]_{\text{D}}^{+85}$  (*c* 0.32, MeOH)

mp: 202-206  $^{\circ}\text{C}$  (from MeOH, decomp.)

$^1\text{H}$  NMR (600MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}-\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  1.39 (3H, d,  $J$ = 6.2 Hz, H-5), 2.99 (1H, dd,  $J$  = 7.8 & 10.0 Hz, H-3), 3.44 (3H, s, OMe), 4.03 (1H, dd,  $J$  = 5.2 & 10.0 Hz, H-2), 4.42 (1H, dq,  $J$  = 6.2 & 7.8 Hz, H-2), 5.15 (1H, d,  $J$  = 5.2 Hz, H-1)

### 2-Amino-3-C-carboxy-2,3,5-trideoxy-D-ribofuranose (32)

化合物 **25** 72.5 mg (0.411 mmol)を 6 mol/L 塩酸 5.0 ml に溶解し、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  にて 2 時間静置した。溶媒を減圧下留去しトルエン共沸した。濃縮乾固し、粗精製の化合物 **32** を得た。

### 2-Amino-3-C-methoxycarbonyl-2,3,5-trideoxy-D-ribofuranose (33)

粗精製の化合物 **32** 74.0 mg を 5% 塩化水素–メタノール 3.5 ml に懸濁させ、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  にて 8 時間静置した。溶媒を減圧下留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（富士シリシア化学（株）社製 BW820-MH 3 g、クロロホルム：メタノー

ル＝6 : 1) で精製し、無色油状の化合物 **33** 73.3 mg (0.345 mmol)を 2 工程収率 84% で得た。

*Rf* value: 0.75 (*n*-BuOH : EtOH : CHCl<sub>3</sub> : 5% AcOH = 4 : 4 : 2 : 3)

### 2-Amino-2,3,5-trideoxy-3-*C*-methoxycarbonyl-D-ribonic acid $\gamma$ -lactone (**30**)

化合物 **33** 112.3 mg (0.528 mmol)をベンゼン 25 ml に懸濁させ、炭酸銀－セライトを加え、激しくかきまぜながら 2 時間加熱還流した。反応液が熱いうちに吸引ろ過（ろ紙 No. 5B）を行い、温めた少量のジクロロメタンで洗浄した。ろ液の溶媒を減圧下留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（富士シリシア化学（株）社製 BW820-MH 10 g、酢酸エチル）で精製し、無色針状結晶の化合物 **30** 71.2 mg (0.411 mmol)を収率 78%で得た。

### **30**·HCl

*Rf* value: 0.37 (AcOEt)

$[\alpha]_D^{25} -14^\circ$  (*c* 1.32, MeOH)

mp: 150-154 °C MeOH

<sup>1</sup>H NMR (600MHz, CD<sub>3</sub>OD-DCl/D<sub>2</sub>O) :  $\delta$  1.54 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-5), 3.65 (1H, dd, *J* = 2.4 & 8.6 Hz, H-3), 3.84 (3H, s, CO<sub>2</sub>Me), 4.80 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2), 5.03 (1H, dq, *J* = 2.4 & 6.6 Hz, H-4)

### 2-Amino-2,3,5-trideoxy-3-*C*-methoxycarbonyl-D-arabinonic acid $\gamma$ -lactone (**10**) from **30**

化合物 **30** 24.7 mg (0.142 mmol)をメタノール 75  $\mu$ l に溶解し、室温にて 1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン 7.5  $\mu$ l (0.0501 mmol)を加え、そのまま室温で 12 時間静置した。減圧下溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（富士シリシア化学（株）社製 BW820-MH 1 g、酢酸エチル）で精製し、無色油状の化

化合物 **10** 22.6 mg (0.131 mmol)を収率 93%で得た。

### **2(S)-Amino-3(S)-methoxycarbonyl-4(R)-hydroxy-pentanoic acid (8)**

化合物 **10** 20.7 mg (0.120 mmol)をメタノール 500  $\mu$ l に溶解し、氷冷下に 2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 30  $\mu$ l を加えた。同温で 30 分間静置したのち、2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 30  $\mu$ l を追加しさらに 2 時間静置した。メタノールに懸濁させたアンバーライト CG-50 を加えて pH 7 にした後、吸引ろ過（ろ紙 No. 5B）を行い固形物をろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、残留物をセファデックス LH-20 上メタノールにて展開し精製することで無色針状結晶の化合物 **35** 19.5 mg (0.102 mmol)を収率 85%で得た。

$R_f$  value: 0.25 ( $n$ -BuOH : EtOH : H<sub>2</sub>O = 4 : 1 : 2)

$[\alpha]_D^{+12}$  (c 0.14, MeOH)

mp: 171-174 °C (decomp.)

<sup>1</sup>H NMR (300MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) :  $\delta$  1.13 (3H, d,  $J$  = 6.2 Hz, H-5), 2.91 (1H, dd,  $J$  = 3.8 & 6.2 Hz, H-3), 3.54 (1H, d,  $J$  = 3.8 Hz, H-2), 3.57 (3H, s, CO<sub>2</sub>Me), 4.04 (1H, dq,  $J$  = 6.2 & 6.2 Hz, H-4)

MS (FAB+):  $m/z$  192 (M+H)<sup>+</sup>

MS (FAB-):  $m/z$  190 (M-H)<sup>-</sup>

### **3(S)-Methoxycarbonyl-2(S)-trimethylsilylamino-4(R)-((trimethylsilyl)oxy)-pentanoic acid (34)**

化合物 **8** 18.5 mg (0.0968 mmol)をアルゴン雰囲気下、トルエン 550  $\mu$ l に溶解し、室温にてヘキサメチルジシラザン 103  $\mu$ l (0.484 mmol)、クロロトリメチルシラン 39  $\mu$ l (0.484 mmol)を順次加え、95 °C にて 12 時間静置した。反応液を減圧濃縮乾固し、粗精製の化合物 **34** を得た。この化合物 **34** は、不安定であるため精製せずにつぎの

反応に用いた。

**1*N*-(Trimethylsilyl)-3(*S*)-[1'(*R*)-(((trimethylsilyl)oxy)hydroxyethyl]-2-azetidinone-4(*R*)-carboxylate (7)**

化合物 **34** を脱水テトラヒドロフラン 100  $\mu$ l に溶解した溶液をアルゴン雰囲気下、氷冷下にて 0.96 mol/L 塩化 *tert*-ブチルマグネシウム-テトラヒドロフラン溶液 320  $\mu$ l (0.307 mmol) に反応容器を振りながらゆっくり滴加した。室温で 12 時間静置した後、水分が混入しないように溶媒を約 1/3 まで減圧下留去した。この溶液を直接シリカゲルカラムクロマトグラフィー（関東化学社製 Silica Gel 60 N（球状・フラッシュカラムクロマトグラフィー用・40-80  $\mu$ m）、2 g、クロロホルム：メタノール＝10：1）にチャージし精製することで、無色ワックス状の化合物 **7** 25.8 mg (0.0852 mmol) を 2 工程収率 88% で得た。

*R*<sub>f</sub> value: 0.72 (*n*-BuOH : EtOH : H<sub>2</sub>O = 4 : 1 : 2)

$[\alpha]_D^{25} -33^\circ$  (*c* 0.17, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.12 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 0.28 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 1.24 (3H, d, *J* = 12.0 Hz, H-2'), 3.31 (1H, dd, *J* = 6.0 & 6.0 Hz, H-3), 4.21 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-4), 4.28 (1H, dq, *J* = 6.0 & 12.0 Hz, H-1')

MS (FAB<sup>+</sup>): *m/z* 304 (M+H)<sup>+</sup>

MS (FAB<sup>-</sup>): *m/z* 302 (M-H)<sup>-</sup>

**4(*R*)-Acetoxy-3(*R*)-[1'(*R*)-hydroxyethyl]-2-azetidinone (2)**

化合物 **7** 2.8 mg (0.00923 mmol) をジメチルホルムアミド 90  $\mu$ l - 酢酸 10  $\mu$ l の混合溶媒に溶解し、四酢酸鉛 18.4 mg (0.0415 mmol) を加え、70  $^\circ$ C にて 3 時間静置した。溶媒を減圧下留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（関東化学（株）社製 Silica Gel 60 N（球状・フラッシュカラムクロマトグラフィー用・40-80  $\mu$ m）、2 g、ヘキサン：酢酸エチル＝1：3）にて精製し無色針状結晶の化合物 **2** 1.5 mg (0.00849 mmol) を収率 92% で得た。

*Rf* value: 0.29 (ヘキサン : 酢酸エチル = 1 : 1)

$[\alpha]_D^{+63}$  (c 0.74, CHCl<sub>3</sub>)

mp: 108-110 °C (from MeOH)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.35 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-2'), 2.13 (3H, s, COCH<sub>3</sub>), 3.23 (1H, dd, *J* = 1.0 & 6.2 Hz, H-3), 4.22 (1H, dq, *J* = 6.2 & 6.2 Hz, H-1'), 5.81 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, H-4), 6.58 (1H, broad s, NH)

MS (FAB+): *m/z* 174 (M+H)<sup>+</sup>, 196 (M+Na)<sup>+</sup>

MS (EI): *m/z* 174 (M+H)<sup>+</sup>